

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011583

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/52

F22B 37/04

(21)Application number : 11-189127

(71)Applicant : HMY LTD

(22)Date of filing : 02.07.1999

(72)Inventor : MASUDA KOJI

(54) HEAT RESISTANT ALLOY

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce austenitic heat resistant steel having high temp. strength higher than that of the conventional ones and free from the generation of embrittlement caused by the precipitation of a σ phase in use for a long time as to a member for a boiler.

SOLUTION: This alloy has a compsn. contg., by weight, 0.01 to 0.10% C, $\leq 1.50\%$ Si, $\leq 1.50\%$ Mn, $\leq 0.030\%$ P, $\leq 0.015\%$ S, 25.00 to 35.00% Ni, 19.00 to 29.00% Cr, $\leq 3.0\%$ Mo+W, $\leq 0.5\%$ V, $\leq 5.0\%$ Co, $\leq 0.15\%$ Al, $\leq 0.15\%$ Ti, $\leq 1.0\%$ Nb+Ta and 0.1 to 0.35% N, in which the value of $Cr+0.31Mn+1.76Mo+0.97W+2.02V+1.58Si+2.44Ti+1.70Nb+1.22Ta-0.226Ni-0.177Co$ calculated by weight ratio is ≤ 23 , and the balance Fe with inevitable impurities.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-11583
(P2001-11583A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード*(参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
38/52		38/52	
F 2 2 B 37/04		F 2 2 B 37/04	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-189127
(22)出願日 平成11年7月2日(1999.7.2)

(71)出願人 000153487
株式会社安来製作所
島根県安来市安来町2107番地の2
(72)発明者 升田 孝司
島根県安来市飯島町1240-2 株式会社安
来製作所日立メタルプレシジョン内

(54)【発明の名称】 耐熱性合金

(57)【要約】

【課題】 ボイラー用部材に関して、従来以上の高温強度を有し、かつ長時間使用での σ 相析出による脆化の起こらないオーステナイト系耐熱鋼を提供することである。

【解決手段】 重量比でC:0.01~0.10%、Si: \leq 1.50%、Mn: \leq 1.50%、P: \leq 0.030%、S: \leq 0.015%、Ni:25.00~35.00%、Cr:19.00~29.00%、Mo+W: \leq 3.0%、V: \leq 0.5%、Co: \leq 5.0%、Al: \leq 0.15%、Ti: \leq 0.15%、Nb+Ta: \leq 1.0%、N:0.1~0.35%を含有し、かつ重量比で計算したCr+0.31Mn+1.76Mo+0.97W+2.02V+1.58Si+2.44Ti+1.70Nb+1.22Ta-0.226Ni-0.177Coの値が23以下であり、残部はFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐熱性合金。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量比でC:0.01~0.10%、Si:≤1.50%、Mn:≤1.50%、P:≤0.030%、S:≤0.015%、Ni:25.00~35.00%、Cr:19.00~29.00%、Mo+W:≤3.0%、V:≤0.5%、Co:≤5.0%、Al:≤0.15%、Ti:≤0.15%、Nb+Ta:≤1.0%、N:0.1~0.35%を含有し、かつ重量比で計算した $Cr+0.31Mn+1.76Mo+0.97W+2.02V+1.58Si+2.44Ti+1.70Nb+1.22Ta-0.226Ni-0.177Co$ の値が23以下であり、残部はFe及び不可避免不純物からなることを特徴とする耐熱性合金。

【請求項2】 請求項1の成分からなることを特徴とするボイラー用配管部材。

【請求項3】 精密鋳造法、もしくは引き抜きにより製作されることを特徴とする請求項2のボイラー用配管部材

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、ボイラー用配管部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、二酸化炭素排出に伴う地球環境問題の対策として、高効率の発電プラントが開発、商用化されているが、発電効率を高めるためには運転温度の高温化が必要であり、構成部材はより過酷な環境に晒されることになるため、従来以上に高い高温強度（特にクリープ破断強度）を有する材料が求められている。特にパイプを固定するスペーサーは750℃に近い温度に晒されることが予想されるため、それに耐え得る高温強度が必要とされている。

【0003】 従来、スペーサー材には9~12%Cr鋼の他、SUS310S等の耐熱用オーステナイト系ステンレス鋼が使用されている。しかしながら、これから更に使用温度が高まっていくと考えられる状況から、9~12%Cr鋼およびSUS310S等の耐熱用オーステナイト系ステンレス鋼の高温強度でも十分であるとはいえない。上記材質の他にも50Cr-50Ni合金も実用化されており、該材質は高温強度に非常に優れているものの材料コストが高く、また真空溶解鋳造による成形が必要のため製造コストも高くなり、一般的ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 50Cr-50Ni合金の他に高い高温強度を有する材料としては、加熱炉用耐熱鋼である30Cr-25Ni鋼やNi基、Co基等の超耐熱合金が知られているが、Ni基、Co基合金は50Cr-50Ni合金と同様に材料コストが高く、ボイラー用部材としては実用的ではない。また、30Cr-25Ni鋼はボイラー用部材の使用温度領域において脆

化相であるσ相が析出するため、長時間の使用には耐えない。

【0005】 本発明の目的は、従来のボイラー用スペーサー材以上の高温強度を有し、ボイラー用部材の使用温度領域においてσ相析出による脆化が起こり難いボイラー用配管部材を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 オーステナイト系ステンレス鋼または耐熱鋼は600~900℃で長時間加熱すると、σ相が析出する。σ相はオーステナイトから析出する場合とδ-フェライトの分解により析出する場合があり、後者の析出速度は比較的速い。合金元素のσ相析出に及ぼす影響はHULLが提案した次式が知られている。

$$E_{equiv. Cr} = Cr + 0.31Mn + 1.76Mo + 0.97W + 2.02V + 1.58Si + 2.44Ti + 1.70Nb + 1.22Ta - 0.226Ni - 0.177Co$$

【0007】 本発明者は、高温強度の高いオーステナイト系耐熱鋼において、ボイラー用部材として長時間使用しても十分な衝撃特性を有することのできる条件が $E_{equiv. Cr} \leq 23$ であることを種々の試験により調査し、各合金元素の含有量を調整することによりσ脆化しにくく、かつ高温強度を損なうことのない合金成分を見出して本発明に到達した。

【0008】 すなわち、本発明は重量比でC:0.01~0.10%、Si:≤1.50%、Mn:≤1.50%、P:≤0.030%、S:≤0.015%、Ni:25.00~35.00%、Cr:19.00~29.00%、Mo+W:≤3.0%、V:≤0.5%、Co:≤5.0%、Al:≤0.15%、Ti:≤0.15%、Nb+Ta:≤1.0%、N:0.1~0.35%を含有し、かつ重量比で計算した $Cr+0.31Mn+1.76Mo+0.97W+2.02V+1.58Si+2.44Ti+1.70Nb+1.22Ta-0.226Ni-0.177Co$ の値が23以下で、残部はFe及び不可避免不純物からなることを特徴とする耐熱性合金である。さらに、前記の成分からなることを特徴とするボイラー用配管部材であって、精密鋳造法、もしくは引き抜きにより製作されることを特徴とするボイラー用配管部材である。

【0009】

【発明の実施の形態】 上述の通り、本発明の合金は高い高温強度を有するオーステナイト系耐熱鋼において、σ相析出に影響するCr、Mn、Mo、W、V、Si、Ti、Nb、Ta、Ni、Coの含有量を調整しσ相の析出を極力抑えたことにより、高温強度を損なうことなく、ボイラー用部材として長時間使用しても優れた衝撃特性を有する。各合金元素の組成を限定した理由について以下に記述する。

【0010】Cはその含有量が多くなるとCr炭化物の粒界析出等を促進するため耐食性を劣化させ、脆化を促進する要因となるので上限を重量比で0.10%とした。一方、微量の添加は高温強度、耐クリープ性の向上に有効であるため下限を重量比で0.01%とした。

【0011】Siは耐食性向上に有効な元素であるが、 σ 相の析出を促進したり、溶接性にも悪影響を及ぼすため重量比で1.50%以下とした。

【0012】Mnは脱S効果などにより不純物による害を除く他、少量の添加により耐食性、溶接性を改善する効果を有しているが、 σ 相の析出を促進させるため重量比で1.50%以下とした。

【0013】P、Sは溶接性に悪影響を及ぼし、特にSは耐食性をも劣化させるため少ない方が望ましい。従って、重量比でP:0.030%以下、S:0.015%以下とした。

【0014】Niはオーステナイト組織を得るために不可欠であり、高温強度、耐酸化性、靱性を向上させ、 σ 相の析出を抑制する効果がある。しかしながら溶接高温割れ感受性が高いため重量比で25.00~35.00%とした。

【0015】Crは鋼表面に保護性酸化皮膜を生成し、多いほど耐食性向上に寄与するが、 σ 相等の脆化相の析出を促進するため高温長時間使用による材料の脆化を招くことから重量比で19.00~29.00%とした。

【0016】Alは γ '相を構成、強化する元素であるため、高温強度の向上に有効であるが、そのためには真空中による溶解、鋳造を必要とする程度の添加量が必要であり、製造コストが高くなる。従って、本発明では故意に添加することはせず、大気でも問題なく鋳造できる様に重量%で0.15%以下とした。

【0017】TiはAlと同様に高温強度の向上に有効であるが、そのためにはやはり真空中による溶解、鋳造が必要となり、製造コストが高くなる。従って、大気でも問題なく鋳造できる様に上限を重量%で0.15%とした。

【0018】Nは窒化物の析出あるいは固溶強化により高温強度向上およびオーステナイト安定化に有効である。また、粒界腐食の防止に有効であるが、多量の添加により材料の脆化を招くため重量%で0.1~0.35%以下とした。

【0019】Mo、W、V、Nb、Taは σ 相が析出しやすい方向に影響するため、故意に添加する必要はないが、高温強度向上に有効であることから添加する場合は重量比でMo+W:≤3.0%、V:≤0.5%、Nb+Ta≤1.0%かつEquiv. Crの値が23以下となるように添加してもよい。

【0020】Coは σ 相を抑制するのに有効であり、高温強度向上にも有効であるが σ 相抑制の働きはNiほどではなく、材料コストも高くなるため必ずしも必要な添

加元素ではない。したがって、添加量は重量比で5%以下とした。

【0021】

【実施例】本発明合金の高温強度および高温長時間下での靱性を評価するために、常温および高温引張試験、クリープ破断試験およびシャルピー衝撃試験を行なった。試験は表1に示す本発明合金No. 1~No. 7および比較合金No. 8~No. 14について比較評価した。比較合金のNo. 12は加熱炉用耐熱鋼として実績のある30Cr-25Ni鋼、またNo. 13、14はそれぞれ従来より使用されているSUS310SおよびSTBA28に相当する材料である。

【表1】

供試材	化學組成 (重量%)																Equiv. Cr	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Co	Al	Ti	Nb	Ta	N		
本 發 明 合 金 比 較 合 金	No. 1	0.08	0.59	0.73	0.012	0.009	32.11	19.92	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.12	14.0
	No. 2	0.07	0.61	0.77	0.015	0.007	32.05	20.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.01	0.01	0.34	14.1
	No. 3	0.08	0.71	0.76	0.013	0.011	26.98	22.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.01	0.01	0.15	17.7
	No. 4	0.07	0.55	0.68	0.012	0.008	32.55	26.43	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.15	20.3
	No. 5	0.07	0.53	0.71	0.021	0.007	34.76	19.25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.33	12.5
	No. 6	0.06	0.54	0.69	0.018	0.006	26.07	27.29	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.12	22.6
	No. 7	0.06	0.92	0.70	0.018	0.007	32.00	20.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.07	0.01	0.01	0.20	14.5
	No. 8	0.07	0.84	1.32	0.015	0.007	23.92	22.44	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.03	0.01	0.01	0.02	19.0
	No. 9	0.08	0.59	0.73	0.012	0.009	32.11	19.92	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.02	14.0
	No. 10	0.07	0.54	0.78	0.016	0.008	34.60	30.34	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.03	0.01	0.01	0.21	23.7
	No. 11	0.06	0.55	0.81	0.015	0.007	25.11	28.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.01	23.6
	No. 12	0.07	0.54	0.80	0.016	0.008	25.01	28.43	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.01	0.01	0.19	25.0
	No. 13	0.04	0.72	0.98	0.008	0.005	20.53	25.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.03	0.01	0.01	0.01	21.9
	No. 14	0.11	0.49	0.53	0.019	0.001	0.27	8.81	1.03	0.01	0.24	0.05	0.01	0.01	0.09	0.01	0.04	9.7

【0022】常温引張試験は、各合金を平行部の直径が6.35mm、標点距離が25.4mmの平滑丸棒引張

試験片に加工し、25℃で試験を行なった。また、高温引張試験は各合金を平行部の直径が6.35mm、標点距離が35.0mmの鋳付き丸棒引張試験片に加工し、650℃および750℃で試験を行なった。結果を表2に示す。

【0023】本発明合金および比較合金のNo. 10～12は650℃における耐力および引張強さが常温よりも50%近く低下しているが650℃から750℃の間では5%以内の低下にとどまっている。一方、比較合金 *

*No. 8、9、13、14の650℃における耐力および引張強さは常温の60～70%の低下がみられ、650℃から750℃の間ではさらにNo. 8、9、13合金で15～25%、No. 14合金で45%もの低下がみられた。また、No. 12および14合金は伸びが他の合金の半分以下であることから、本発明合金は高温強度、伸びに優れた材質であることが判る。

【表2】

供 試 材		25℃			650℃			750℃		
		0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (MPa)
本 発 明 合 金	No. 1	200.3	422.1	55.8	102.4	254.6	54.4	101.1	247.7	55.2
	No. 2	213.5	422.8	59.4	123.3	267.1	58.2	123.0	264.3	58.0
	No. 3	198.1	406.1	56.4	106.0	238.5	55.3	105.1	232.3	55.8
	No. 4	208.6	427.6	54.6	111.6	251.1	53.0	113.4	250.6	51.9
	No. 5	215.1	441.0	58.6	115.1	258.9	58.0	114.9	253.9	57.4
	No. 6	234.4	480.5	57.4	125.4	282.2	55.7	119.9	265.0	56.2
	No. 7	215.3	441.4	55.5	115.2	259.2	54.9	114.1	252.2	56.0
比 較 合 金	No. 8	190.3	390.1	58.7	82.1	189.2	57.5	70.3	155.4	57.0
	No. 9	189.2	385.1	56.3	80.5	184.1	55.2	66.1	150.1	55.7
	No. 10	214.2	439.1	44.2	114.6	257.8	43.3	112.1	247.7	44.2
	No. 11	232.8	477.2	53.4	124.5	280.2	51.8	120.4	266.1	50.8
	No. 12	241.6	296.4	15.6	170.8	296.9	18.3	170.7	296.7	18.1
	No. 13	196.0	431.2	57.0	78.4	196.4	47.8	63.7	146.7	48.0
	No. 14	249.7	424.0	26.5	80.1	151.3	48.2	44.5	80.1	68.3

【0024】クリープ破断試験は、各合金をJIS Z 2272に示す直径6mmの円形断面の試験片に加工した後、650℃-150MPa、750℃-64MPaの2条件で試験を行なった。結果を表3に示す。

【0025】650℃-150MPaでは本発明合金および比較合金のNo. 10～12は何れも290hr以上のクリープ破断寿命を示しているが、Nの含有量が下
30 限を下回っているNo. 9およびNiの低いNo. 8およびNo. 13合金はそれよりも20～40%寿命が※

※短い。温度が750℃以上になるとその差がさらに大きくなり、寿命は他の合金の50%以下であった。また、No. 12合金の寿命は本発明合金と同等であったが伸びが半分以下であった。また、No. 14合金は1.7hrと他の合金に比べ非常に短い、伸びも他の合金を大きく上回ってはいなかった。以上のことから本発明合金は高温における強度および伸びに優れた材質であることがわかる。

【表3】

供 試 材		650℃-150MPa		750℃-64MPa	
		クリープ破断寿命 (hr)	伸び (%)	クリープ破断寿命 (hr)	伸び (%)
本 発 明 合 金	No. 1	292.1	29.2	462.5	58.0
	No. 2	340.9	31.2	456.3	61.5
	No. 3	295.2	29.7	400.0	58.8
	No. 4	322.1	28.4	455.8	53.9
	No. 5	352.3	31.1	496.9	60.8
	No. 6	321.0	29.9	463.1	59.3
	No. 7	301.6	29.5	458.2	59.0
比 較 合 金	No. 8	231.2	30.9	72.3	60.2
	No. 9	220.0	28.5	68.4	53.1
	No. 10	335.2	23.3	441.8	44.4
	No. 11	326.4	27.8	439.2	52.5
	No. 12	354.3	12.9	480.6	22.3
	No. 13	210.0	25.7	54.4	49.1
	No. 14	1.7	33.4	1.1	54.2

【0026】高温での長時間使用による靱性の低下を評価するためには、各合金をσ相が最も析出しやすい温度とされている650℃で100hrおよび3000hrの時効処理をした後にシャルピー衝撃試験片(JIS

Z 2202に示す幅が5mmのサブサイズVノッチ試験片)に加工し、0℃でシャルピー衝撃試験を行ない同様の条件で加工、試験した未時効材のシャルピー衝撃値からの脆化を比較した。未時効材および100hr、3

000hr時効材のシャルピー衝撃値を表4に示す。

【0027】本発明合金の未時効材のシャルピー衝撃値が170J/cm²以上であるのに対して、Equivalent Crの値が高い比較合金No. 10~12は100J/cm²以下と本来の衝撃値が低い。また、合金を650℃で100hr時効することによってすべての合金の衝撃値が未時効材の50%以下に低下しているが、特に比較合金No. 10~12は70%以上低下しており、脆化の度合いが大きい。3000hr時効材では本発明合金の衝撃値は100hr時効材から大きく変化はなく20%以上の低下はなかったが、比較合金No. 10~12は100hr時効材から更に50~60%の低下がみられた。また、No. 14合金は時効前から他の合金よりも衝撃値が低いものの、3000hr時効後も時効による脆化は起こらなかった。

*

供試材		シャルピー衝撃値 (J/cm ²)			σ相面積率 (%)
		未時効材	100hr時効材	3000hr時効材	3000hr時効材
本発明合金	No. 1	255.6	120.1	98.7	1.93
	No. 2	242.8	112.3	104.5	1.94
	No. 3	200.3	98.4	82.4	2.44
	No. 4	220.4	90.3	82.1	2.79
	No. 5	258.7	122.5	109.3	1.73
	No. 6	171.2	89.5	75.1	4.03
	No. 7	223.4	103.7	99.2	2.02
	No. 8	229.6	100.6	85.5	2.82
比較合金	No. 9	252.1	100.2	80.7	1.88
	No. 10	77.1	30.3	11.5	10.44
	No. 11	75.5	19.4	8.8	11.34
	No. 12	62.1	9.0	3.5	14.35
	No. 13	243.2	142.1	120.2	3.02
	No. 14	13.2	13.1	12.2	2.68

【0029】

【発明の効果】本発明によれば高い高温強度を有するオーステナイト系耐熱鋼において、σ相析出に影響するCr、Ni、Si、Mn、Tiの含有量を調整しσ相の析出を極力抑えたことにより、高温強度を損なうことな

*【0028】また、各合金の3000hr時効材を村上試薬にて腐食しミクロ組織を観察したところ、本発明合金およびNo. 8、9、13、14合金の3000hr時効材には微量の炭化物およびσ相が観察された。しかしながら、No. 10~12合金は100hr時効材に炭化物、σ相が主に粒界に析出しており、3000hr時効後にはσ相は大きく成長していた。そこで画像解析にて析出したσ相の面積率を測定した(表4)。何れの合金にもσ相は観察されたが、Equivalent Crの高いNo. 10~12合金のσ相は10%以上であるのに対し、本発明合金およびNo. 8、9、13、14合金は5%以下の面積率であった。このことから、σ相の析出が合金の脆化の一因であることがわかる。

【表4】

く、長時間使用しても優れた衝撃特性を有する合金を提供することが可能となり、今後さらに高温下での使用が要求されるボイラー用部材の実用化にとって欠くことのできない技術となる。